

**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(DS)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>H01L 29/92</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 98/15012</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. April 1998 (09.04.98)</p>
--	------------------	---

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE97/02132

(22) Internationales Anmeldedatum: 19. September 1997  
(19.09.97)

(30) Prioritätsdaten:  
196 40 243.3      30. September 1996 (30.09.96)    DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SIEMENS  
AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelbacherplatz 2,  
D-80333 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HARTNER, Walter  
[DE/DE]; Alemannenstrasse 20, D-89441 Memmingen  
(DE). SCHINDLER, Günther [DE/DE]; Ungererstrasse  
19, D-80802 München (DE). MAZURE-ESPEJO, Carlos  
[DE/DE]; Grünlandstrasse 4, D-85604 Zorneding (DE).

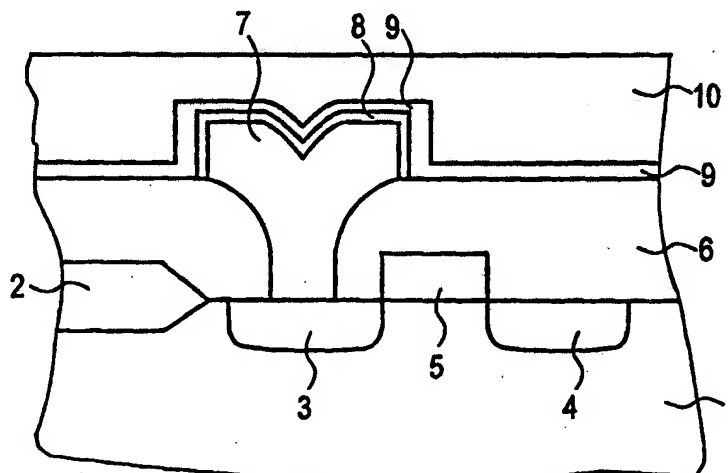
(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, US, europäisches Patent  
(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE).

**Veröffentlicht**

*Mit internationalem Recherchenbericht.  
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen  
Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen  
eintreffen.*

(54) Title: CAPACITOR WITH AN OXYGEN BARRIER LAYER AND A FIRST BASE METAL ELECTRODE

(54) Bezeichnung: KONDENSATOR MIT EINER SAUERSTOFF-BARRIERESCHICHT UND EINER ERSTEN ELEKTRODE AUS  
EINEM NICHTTEDELMETALL



(57) Abstract

A capacitor with a high  $\epsilon$  dielectric or ferroelectric layer as a capacitor dielectric and a first electrode, substantially made out of conductive material free from noble metal. A barrier layer to suppress oxygen diffusion is placed between the capacitor dielectric and the first electrode. Known materials such as polysilicon or aluminium can thus be integrated as electrode material with high  $\epsilon$  dielectric or ferroelectric properties.

### (57) Zusammenfassung

Bei einem Kondensator mit einer Hoch- $\epsilon$ -Dielektrischen oder ferroelektrischen Schicht als Kondensatordielektrikum und einer ersten Elektrode, die im wesentlichen aus einem edelmetallfreien leitfähigen Material besteht, ist zwischen Kondensatordielektrikum und erster Elektrode eine Barrierschicht zur Unterdrückung von Sauerstoffdiffusion angeordnet. Auf diese Weise können bekannte Materialien wie Polysilizium oder Aluminium als Elektrodenmaterial mit einem Hoch- $\epsilon$ -Dielektrikum oder Ferroelektrikum integriert werden.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## Beschreibung

Kondensator mit einer Sauerstoff-Barriereschicht und einer ersten Elektrode aus einem Nichtedelmetall

5

Die Erfindung betrifft einen Kondensator in einer integrierten Schaltung, insbesondere in einem integrierten Halbleiterspeicher.

- 10 In integrierten Halbleiterschaltungen ist die Erhöhung der Integrationsdichte ein vorrangiges Ziel. Bei Kondensatoren kann der Platzbedarf dadurch verringert werden, daß als Kondensatordielektrikum ein Ferroelektrikum oder Hoch- $\epsilon$ -Dielektrikum verwendet wird, so daß für einen vorgegebenen Kapazitätswert eine geringere Kondensatorfläche benötigt wird. Solche Kondensatoren werden beispielsweise in integrierten Speichern als sogenannte "Stacked"-Kondensatoren (der Kondensator einer Speicherzelle ist oberhalb eines zugehörigen Auswahltransistors angeordnet) eingesetzt.

20

Verschiedene Paraelektrika mit hoher Permittivität (Hoch- $\epsilon$ -Dielektrika) und Ferroelektrika sind aus der Literatur bekannt, Beispiele sind Barium-Strontium-Titanat,  $(\text{Ba}, \text{Sr}) \text{TiO}_3$  (BST), Strontium-Titanat (ST) oder Blei-Zirkonoiium-Titanat (PZT). Die Herstellung dieser Materialien erfolgt durch einen Sputter-, Spin-on- oder Abscheideprozeß, der hohe Temperaturen in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre benötigt. Dies hat zur Folge, daß die in der Halbleitertechnologie als Elektrodenmaterial verwendeten leitfähigen Materialien (z. B. Polysilizium, Aluminium oder Wolfram) ungeeignet sind, da sie unter diesen Bedingungen oxidieren. Daher wird zumindest die erste Elektrode üblicherweise im wesentlichen aus einem Edelmetall wie Pt oder Ru hergestellt. Diese neuen Elektrodenmaterialien sind jedoch für die Halbleitertechnologie relativ unbekannte Substanzen. Sie sind schwierig aufzubringen und nur bei geringer Schichtdicke befriedigend strukturierbar.

35

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen Kondensator in einer integrierten Halbleiterschaltung anzugeben, bei dem ein in der Halbleitertechnologie bekanntes Material als erste Elektrode und ein Hoch- $\epsilon$ -Dielektrikum oder Ferroelektrikum als Kondensatordielektrikum eingesetzt wird. Diese Aufgabe wird durch einen Kondensator mit den Merkmalen des Patentanspruches 1 gelöst. Weiterbildungen sind Gegenstand von Unteransprüchen.
- Bei der Erfindung ist auf der ersten Elektrode eine Barrierschicht angeordnet, die die Diffusion von Sauerstoff in ausreichendem Maße unterdrückt und so die erste Elektrode vor einer Oxidation schützt. Damit kann ein bekanntes Material wie beispielsweise Polysilizium als untere Elektrode verwendet werden. Auf diese Barriere wird dann direkt ein Ferroelektrikum oder ein Hoch- $\epsilon$ -Dielektrikum wie beispielsweise BST mit einem bekannten Prozeß aufgetragen. Die Barrierschicht muß dabei alle während des erwähnten Hochtemperaturprozesses existierenden Diffusionspfade wirksam unterbinden. Als Sauerstoff-Barrierschicht kann beispielsweise  $\text{Si}_3\text{N}_4$  verwendet werden. Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung einer  $\text{TiO}_2$ -Barrierschicht auf einer ersten Elektrode aus  $\text{Ti-Si}_x$ . Eine weitere Möglichkeit ist das Einbinden von Sauerstoff durch eine begrenzte Oxidation der darunterliegenden Schicht (z.B. von Polysilizium in einer Dicke von weniger als 5 nm).
- Die Barrierschicht kann elektrisch leitend oder isolierend sein. Im ersten Fall muß sie strukturiert werden, wenn benachbarte Kondensatoren voneinander getrennt werden müssen. Im letzteren Fall ist zu berücksichtigen, daß die Barrierschicht im allgemeinen eine weit niedrigere Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  als z. B. BST aufweist, so daß der Kondensator effektiv aus einer Reihenschaltung von zwei Kondensatoren besteht mit einer Gesamtkapazität, die geringer ist als die des BST-Kondensators. Dieser Kapazitätsverlust kann durch Verringerung der Barrierschichtdicke minimiert werden.

Besteht das Kondensatordielektrikum aus einem Ferroelektrikum, ist der Spannungsabfall an der Barriereschicht zu berücksichtigen. Dies bedeutet, daß eine höhere Spannung angelegt werden muß, um eine vorgegebene Hystereseschleife zu durchfahren. Die Polarisierung pro Fläche im Sättigungsbereich wird dadurch allerdings nicht beeinträchtigt.

Die Barriereschicht kann insbesondere durch eine Nitridierung oder eine Oxidierung hergestellt werden. Ferner kann die Barriereschicht durch eine Reaktion zwischen dem Kondensatordielektrikum und der ersten Elektrode gebildet werden. Diese Reaktion kann während der Abscheidung des Dielektrikums (oder Ferroelektrikums) oder einer der darauffolgenden Temperungen stattfinden. Beispielsweise reagiert WN als Elektrodenmaterial mit BST an der Grenzfläche zu  $W(Ba,Sr)O_x$ , das nichtstöchiometrisch und leitfähig ist.

Die Erfindung ist auch einsetzbar bei einem in einem Graben angeordneten Kondensator. Dabei sind beide Kondensatorelektroden überwiegend innerhalb des Grabens angeordnet, wobei jede Speicherzelle einen eigenen Graben besitzt oder die Kondensatoren benachbarter Zellen in einem gemeinsamen Graben untergebracht sind.

Figur 1 zeigt als Ausführungsbeispiel eine Speicherzelle einer integrierten Halbleiterschaltung mit einem erfindungsgemäßen Kondensator. Die Figur zeigt ein Substrat 1 mit einem darin angeordneten MOS-Transistor, der zwei S/D-Gebiete 3, 4 und ein isoliert auf dem Substrat aufgebrachtes Gate 5 umfaßt. Nicht aktive Bereiche der Schaltung sind mit einer Isolation 2 bedeckt. Eine Isolationsschicht 6 bedeckt den Transistor und weist Kontaktlöcher zu den zu kontaktierenden S/D-Gebieten auf. Das Kontaktloch zum S/D-Gebiet 4 liegt dabei außerhalb der Zeichenebene. Das S/D-Gebiet 3 ist über das Kontaktloch mit einer ersten Elektrode 7 verbunden. Diese erste Elektrode 7 besteht aus einem in der Halbleitertechnolo-

die üblicherweise verwendeten leitfähigen Material, wie beispielsweise Wolfram, Silizide, epitaktisch aufgewachsenes Silizium, Polysilizium, Nitride (WN; TiN etc.) oder einer Kombination derartiger Materialien. Sie kann auch an ihrer Unterseite (d.h. an der Grenzfläche zum S/D-Gebiet 3) eine Barrierschicht aufweisen oder über eine eigens hergestellte Anschlußstruktur (Plug), die evtl. aus einem anderen Material besteht, mit dem dotierten Gebiet 3 verbunden sein. Diese Materialien bestehen alle nicht im wesentlichen aus einem Edelmetall und werden im folgenden als im wesentlichen edelmetallfreie leitfähige Materialien bezeichnet. Auf die geeignet strukturierte erste Elektrode 7 wird dann als Barrierschicht 8 Siliziumnitrid in einer Dicke  $< 5$  nm (bspw. 2 nm) aufgebracht, so daß alle freiliegenden Oberflächen der ersten Elektrode von ihr bedeckt sind, dann erfolgt mit einem bekannten Verfahren die Abscheidung von Barium-Strontium-Titanat 9 in einer Schichtdicke von etwa 50 nm. Die Kombination aus 2 nm  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $\epsilon = 8$ ) und 50 nm BST ( $\epsilon = 300$ ) ergibt eine Gesamtkapazität, die 40 % der reinen BST-Kapazität entspricht. Der Vorteil der dünnen dielektrischen Schicht zwischen Elektrode 7 und dem Kondensatordielektrikum 9 ist die Reduzierung des Leckstroms des Kondensators. Die nicht leitende Barrierschicht 8 kann ganzflächig auf der integrierten Schaltung verbleiben. Der Kondensator wird durch eine zweite Elektrode 10, die auf dem Kondensatordielektrikum 9 hergestellt wird, vervollständigt.

## Patentansprüche

1. Kondensator in einer integrierten Halbleiterschaltung
  - mit einer ersten Elektrode (7) die aus einem im wesentlichen edelmetallfreien leitfähigen Material besteht,
  - 5 - mit einer zweiten Elektrode (10),
  - mit einem Kondensatordielektrikum (9), daß die erste (7) und zweite Elektrode (10) voneinander isoliert und aus einem Hoch- $\epsilon$ -Dielektrikum oder Ferroelektrikum besteht, und
  - 10 - mit einer Barrierschicht zur Verringerung der Sauerstoffdiffusion, die auf der ersten Elektrode (7) angeordnet ist und die gesamte Grenzfläche zwischen erster Elektrode (7) und Kondensatordielektrikum (9) bedeckt.
- 15 2. Kondensator nach Anspruch 1, bei dem die Barrierschicht (8) eine elektrisch isolierende Schicht ist.
3. Kondensator nach einem der Ansprüche 1 bis 2, bei dem die Barrierschicht (8) aus Siliziumnitrid oder -oxid besteht.
- 20 4. Kondensator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem die erste Elektrode (7) im wesentlichen aus Polysilizium, einem leitfähigen Nitrid, Wolfram oder einem Silizid besteht.
- 25 5. Kondensator nach einem der Ansprüche 1 bis 2, bei dem die erste Elektrode (7) im wesentlichen aus Titansilizid und die Barrierschicht (8) im wesentlichen aus Titanoxid besteht.
- 30

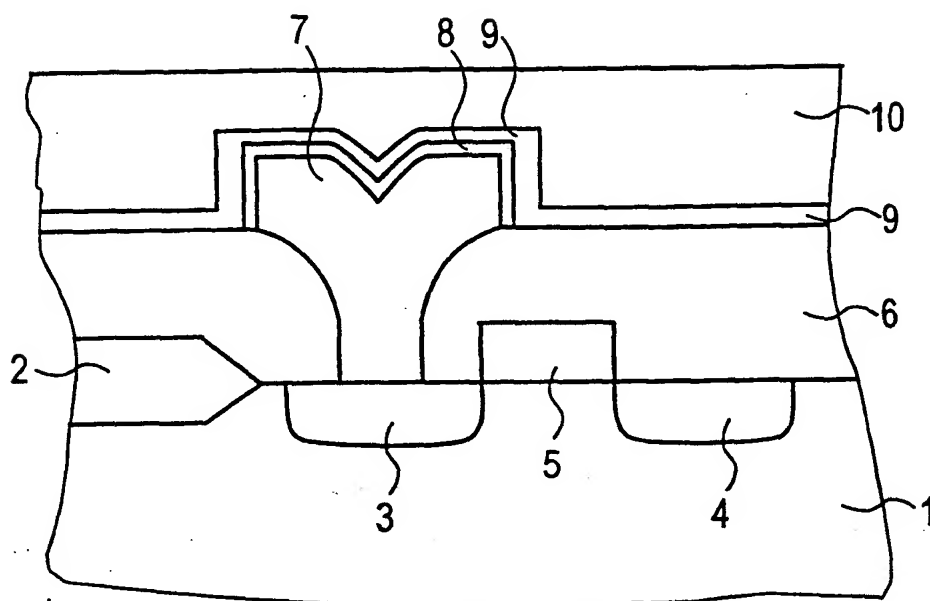


Fig. 1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 97/02132

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 H01L29/92

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	J. K. HOWARD: "Dual Dielectric Capacitor. August 1980." IBM TECHNICAL DISCLOSURE BULLETIN, vol. 23, no. 3, August 1980, NEW YORK, US, page 1058 XP002052287 see the whole document	1-5
Y	US 5 187 638 A (SANDHU GURTEJ S ET AL) 16 February 1993 see column 2, line 36 - column 3, line 18; figure 2	1-5
A	WO 96 10845 A (PHILIPS ELECTRONICS NV ;PHILIPS NORDEN AB (SE)) 11 April 1996 see page 6, line 3 - page 9, line 31; figures 1-6	1,4,5

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 January 1998

Date of mailing of the international search report

02/02/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Albrecht, C

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 97/02132

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5187638 A	16-02-93	NONE	
WO 9610845 A	11-04-96	CA 2178091 A EP 0737364 A JP 9507342 T	11-04-96 16-10-96 22-07-97

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC./DE 97/02132

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 H01L29/92

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 H01L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	J. K. HOWARD: "Dual Dielectric Capacitor. August 1980." IBM TECHNICAL DISCLOSURE BULLETIN, Bd. 23, Nr. 3, August 1980, NEW YORK, US, Seite 1058 XP002052287 siehe das ganze Dokument ---	1-5
Y	US 5 187 638 A (SANDHU GURTEJ S ET AL) 16. Februar 1993 siehe Spalte 2, Zeile 36 - Spalte 3, Zeile 18; Abbildung 2 ---	1-5
A	WO 96 10845 A (PHILIPS ELECTRONICS NV ; PHILIPS NORDEN AB (SE)) 11. April 1996 siehe Seite 6, Zeile 3 - Seite 9, Zeile 31; Abbildungen 1-6 -----	1, 4, 5

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Januar 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

02/02/1998

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, T.x. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Albrecht, C

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 97/02132

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5187638 A	16-02-93	KEINE	
WO 9610845 A	11-04-96	CA 2178091 A EP 0737364 A JP 9507342 T	11-04-96 16-10-96 22-07-97

Docket # MUH-12757

Applic. # \_\_\_\_\_

Applicant: MATTHIAS KROENKE ET AL.

Lerner and Greenberg, P.A.  
Post Office Box 2480  
Hollywood, FL 33022-2480  
Tel: (954) 925-1100 Fax: (954) 925-1101